

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-058999

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.Cl. C07F 15/00
B01J 31/24
C07B 53/00
C07C 29/145
C07C 33/46
// C07B 61/00
C07M 7:00

(21)Application number : 2000-182023

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.2000

(72)Inventor : OOOKA HIROHITO
INOUE TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 11169984 Priority date : 16.06.1999 Priority country : JP

(54) RUTHENIUM COMPOUND AND PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE ALCOHOL COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new ruthenium compound having excellent catalytic asymmetric reduction activity, useful for producing an optically active alcohol, by making the compound include an optically active phosphine and an optically active or racemic diamine as ligands.

SOLUTION: This compound is represented by the formula: $RuXY(PR_1R_2R_3)_n[R_4R_5C(NR_6R_7)-R_8R_9C(NR_{10}R_{11})]_m$ [X and Y are each H or an anion; R₁ to R₃ are each a (substituted)alkyl, a (substituted) cycloalkyl, a (substituted) aralkyl or the like; any of R₁ to R₃ are each an optically active group; R₄ to R₁₁ are each H, a (substituted)alkyl, a (substituted)alkenyl, a (substituted) cycloalkyl, a (substituted)aralkyl or a (substituted)aryl; n and m are each 0-4] such as RuH₂ (tris-[3-[(1R)-1-methoxyethyl]phenyl]phosphine)₂-(s,s)- diphenylethylenediamine. The compound of the formula is obtained by properly reacting a phosphine ligand with a diamine ligand and a ruthenium compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-58999

(P2001-58999A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート (参考)
C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	A
B 0 1 J 31/24		B 0 1 J 31/24	Z
C 0 7 B 53/00		C 0 7 B 53/00	B
C 0 7 C 29/145		C 0 7 C 29/145	
33/46		33/46	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-182023 (P2000-182023)	(71) 出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成12年6月16日 (2000.6.16)	(72) 発明者	大岡 浩仁 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式 会社小田原研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-169984	(72) 発明者	井上 勉 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式 会社小田原研究所内
(32) 優先日	平成11年6月16日 (1999.6.16)	(74) 代理人	100108419 弁理士 大石 治仁
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

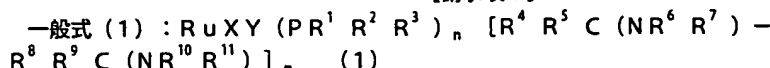
(54) 【発明の名称】 ルテニウム化合物及び光学活性アルコール化合物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 不斉源として入手容易な光学活性ホスフィン及びジアミンを配位子とするルテニウム化合物、及び該化合物を用いる光学活性アルコール類の製造方法を提供する。

【解決手段】 $RuXY(PR^1R^2R^3)_n[R^4R^5C(NR^6R^7)-R^8R^9C(NR^{10}R^{11})]_m$ (式中、X、Yは、水素原子又はアニオンを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、置換基を有していてもよい(アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基)を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち、少なくとも一つは光学活性基である。 $R^4 \sim R^{11}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい(アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基)を表し、 R^4 又は R^5 と、 R^8 又は R^9 とが結合して環を形成してもよい。 n 、 m は、0又は1～4の整数を表す。)で表されるルテニウム化合物、及び該化合物を用いる光学活性アルコールの製造方法。

【特許請求の範囲】



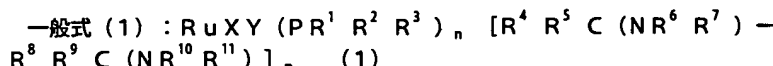
〔式中、X、Yは、それぞれ独立して、水素原子又はアニオンを表し、

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ のうち、少なくとも一つは光学活性基である。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有してい

【請求項1】

てもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、又、 R^4 と R^5 のいずれかと、 R^8 と R^9 のいずれかとが結合して環を形成してもよい。 n, m は、それぞれ独立して、0又は1～4の整数を表す。〕で表されるルテニウム化合物。

【請求項2】

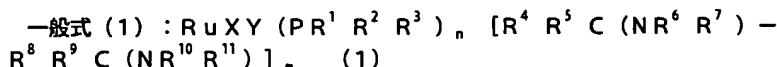


〔式中、X、Yは、それぞれ独立して、水素原子又はアニオンを表し、

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい光学活性のアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のアラルキル基又は置換基を有していてもよい光学活性のアリール基を表す。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケ

ニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、又、 R^4 と R^5 のいずれかと、 R^8 と R^9 のいずれかとが結合して環を形成してもよい。 n, m は、それぞれ独立して、0又は1～4の整数を表す。〕で表されるルテニウム化合物。

【請求項3】

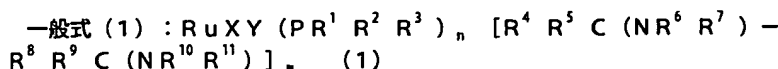


〔式中、X、Yは、それぞれ独立して、水素原子又はアニオンを表し、

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は全て同一の基であり、置換基を有していてもよい光学活性のアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のアラルキル基又は置換基を有していてもよい光学活性のアリール基を表す。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケ

ニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、又、 R^4 と R^5 のいずれかと、 R^8 と R^9 のいずれかとが結合して環を形成してもよい。 n, m は、それぞれ独立して、0又は1～4の整数を表す。〕で表されるルテニウム化合物。

【請求項4】



〔式中、X、Yは、それぞれ独立して、水素原子又はアニオンを表し、

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ のうち、少なくとも一つは光学活性基である。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、又、 R^4 と R^5 のいずれかと、 R^8 と R^9 のいずれかとが結合して環を形成してもよい。 n, m は、それぞれ独

立して0又は1～4の整数を表す。〕で表されるルテニウム化合物の存在下に、一般式(2)： $\text{Ra}-\text{CO}-\text{Rb}$ (2) (式中、Ra、Rbは相異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で表されるカルボニル化合物を水素化することを特徴とする、一般式(5)： $\text{Ra}-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{Rb}$ (5) (式中、Ra、Rbは前記と同じ意味を表し、 C^* は不斉炭素を表す。)で表される光学活性アルコール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学活性アルコール類の製造に有用な新規ルテニウム化合物、及び該ルテニウム化合物を不斉還元触媒として用いることを特徴とする光学活性アルコール類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光学活性アルコール類は、医薬、農業の合成中間体として、あるいは液晶材料等として有用である。かかる光学活性アルコール類を製造する方法としては、1) パン酵母等の酵素を用いる方法や、2) 金属錯体触媒を用いてカルボニル化合物を不斉水素化する方法等が知られている。

【0003】2)の方法としては、例えば、(1) *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, pp 56-82 (1994). Ed. R. Noyori に記載されている光学活性遷移金属錯体触媒による官能基を有するカルボニル化合物の不斉水素化方法、(2) *Chem. Rev.*, 9, 1051 (1992) に記載されている Ru、Rh、Ir の不斉錯体触媒による不斉水素移動型還元反応による方法、(3) 油化学, pp 882-831 (1980) 及び *Advances in Catalysis*, 32, 215 (1983). Ed. Y. Izumi に記載されている、酒石酸を修飾した配位子を有する Ni 触媒を用いて不斉水素化する方法、(4) *Asymmetric Synthesis*, 5, 第4章 (1985). Ed. J. D. Morrison に記載されている不斉ヒドロシリル化による方法、(5) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2039 (1985) 及び *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5551 (1987) に記載されている不斉配位子の存在下にボラン還元する方法、(6) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1703 (1998) に記載の不斉水素化方法、及び、(7) *Anbrev. Chem. Int. Ed.* 38, 495 (1999) に記載の不斉水素化方法、等が知られている。

【0004】しかしながら、1) の酵素を用いる方法は比較的高い光学純度のアルコール類を得ることができるものの反応基質の種類に制約があり、しかも得られるアルコール類の絶対配置も特定のものに限定されるという問題がある。

【0005】上記2)の方法のうち、遷移金属の不斉水素化触媒による方法(1)の場合には、分子内に官能基を含む、例えばケト酸のような基質に対しては高い選択性で光学活性アルコール類は製造できるものの、反応速度の面で難点があり、しかも、官能基を分子内に持たない比較的単純なカルボニル化合物に対しては有効でない。

【0006】又、(2)の方法では、水素移動反応は水素源となる化合物が必須であり、(3)の方法では適用できる基質が限定され、(4)のヒドロシリル化による

方法は原料が高コストとなり、いずれも不斉水素化に比較して不利である。さらに、(5)のボラン還元による方法では、ボランの取り扱い性に問題がある。

【0007】(6)の方法は、遷移金属の不斉水素化触媒と光学活性含窒素化合物と塩基の存在下に水素を作用させてカルボニル基を還元するものであり、光学活性アルコール類の優れた製造方法であるが、いずれも高価な光学活性リン配位子と光学活性ジアミンが必要であることから、金属錯体触媒が高価となり、その調製も煩雑になるという欠点がある。

【0008】又、前記(7)の方法のように、軸不斉を有する二座のリン配位子を用いてこれらの欠点の改善が試みられているが、軸不斉を有する二座のリン配位子自体の合成が困難であり水素化触媒の調製が煩雑であるという欠点は残り、さらに不斉還元反応の際に好ましくない立体構造の水素化触媒も同時に生成するため光学収率・基質選択性に問題がある。

【0009】

【発明の解決しようとする課題】このように、これまで光学活性アルコール類を製造する方法は種々知られているが、いずれの方法も問題があり、一般性が高く、しかも容易に実施することができる方法とは言えなかった。

【0010】従って、光学活性アルコールを製造するための一般性の高い、しかも容易に実施可能な方法の実現が望まれていた。

【0011】本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、不斉源として入手容易な光学活性ホスフィンと、入手容易な光学活性あるいはラセミのジアミンを配位子とする触媒、及びこの触媒を用いることを特徴とする光学活性アルコール類の実用的製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は第1に、一般式(1): $RuXY(PR^1R^2R^3)_n[R^4R^5C(NR^6R^7)-R^8R^9C(NR^{10}R^{11})]$ 。

(1) {式中、X、Yは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基等のアニオンを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち、少なくとも一つは光学活性基である。

【0013】 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^4 と R^5 のいずれかと、 R^8 と R^9 のいずれかが結合して、炭素環や含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

n, mは、それぞれ独立して、0又は、1～4の整数を表す。)で表されるルテニウム化合物(「ルテニウム錯体」ともいう。)を提供する。

【0014】前記一般式(1)で表されるルテニウム化合物において、前記 R^1 , R^2 , R^3 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい光学活性のアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のアラルキル基又は置換基を有していてもよい光学活性のアリール基であるのが好ましい。

【0015】前記 R^1 , R^2 , R^3 は全て同一の基であり、置換基を有していてもよい光学活性のアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい光学活性のアラルキル基又は置換基を有していてもよい光学活性のアリール基であるのがより好ましい。

【0016】又、本発明は第2に、前記一般式(1)で表されるルテニウム化合物の存在下に、好適には、触媒量のルテニウム化合物の存在下に、一般式(4): $Ra-CO-Rb$ (4) (式中、 Ra , Rb は、相異なっており、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で表されるカルボニル化合物を水素化することとを特徴とする、一般式(5): $Ra-C^*H(OH)-Rb$ (5) (式中、 Ra , Rb は前記と同じ意味を示し、 C^* は不斉炭素を表す。)で表される光学活性アルコール類を製造する方法を提供する。

【0017】第1の本発明によれば、簡便、かつ低廉された製造コストで大量合成が可能であり、しかも優れた不斉還元触媒活性を有する新規ルテニウム化合物が提供される。又、第2の本発明によれば、前記ルテニウム化合物を用いて、簡便、かつ高い光学収率及び化学収率で、種々の光学活性アルコール類を製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、上述したように、前記一般式(1)で表されるルテニウム化合物及び該ルテニウム化合物の存在下、好適には触媒量の存在下に、前記一般式(4)で表されるカルボニル化合物を水素化することとを特徴とする、前記一般式(5)で表される光学活性アルコール類の製造方法である。

【0019】本発明における一般式(1)で表されるルテニウム化合物において、 X , Y は、それぞれ独立して、水素原子、カルボキシ基、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシ等のアルコキシ基等のアニオンを表す。

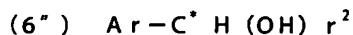
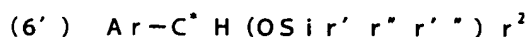
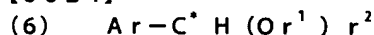
【0020】 R^1 , R^2 , R^3 は、それぞれ独立して単座のリン配位子を表し、具体的には、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基である。

【0021】本発明においては、前記 R^1 , R^2 , R^3 のうち、少なくとも一つは光学活性基であり、 R^1 , R^2 , R^3 のすべてが光学活性基であるのが好ましく、 R^1 , R^2 , R^3 が同一の光学活性基であるのがより好ましい。ここで、「光学活性基」とは、置換基 R^1 , R^2 , R^3 を構成する炭素鎖に不斉中心を有する基をいう。即ち、該炭素鎖を構成する炭素原子のうち、少なくとも一つの炭素原子が不斉炭素原子である基である。

【0022】前記置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、メンチル、フィチル基等の炭素数1～20のアルキル基を、前記置換基を有していてもよいシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等の炭素数3～8のシクロアルキル基を、前記置換基を有していてもよいアラルキル基としては、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α , α -ジメチルベンジル、 α -エチルベンジル基等の炭素数7～20のアラルキル基を、また、前記置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル、ベンゾフラニル基等の含酸素芳香族複素環基、フェロセニル基等のメタロセニル基をそれぞれ例示することができる。

【0023】前記アリール基としては、例えば、下記一般式(6)～(6'')で表される基が揚げられる。

【0024】



【0025】上記式(6)～(6'')式中、 r^1 , r' , r'' , r''' 及び r^2 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、シクロヘプチル、オクチル、シクロオクチル、ノニル、デシル、ドデシル基等の炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基、

【0026】フェニルメチル、ジフェニルメチル基等の炭素数7～20のアラルキル基、フェニル、ナフチル、アントラニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル、ベンゾフラニル基等の含酸素芳香族複素環基、フェロセニル

基等のメタロセニル基、又は、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等の置換シリル基を表す。又、Arは、置換基 r^3 を有していてもよいフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル基等のアリール基を表す。

【0027】ここで、 r^3 としては、例えば、フッ素、塩素等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、シクロヘプチル、オクチル、シクロオクチル、ノニル、デシル、ドデシル基等の炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状アルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状アルコキシル基、フェニルメチル、ジフェニルメチル基等の炭素数7~20のアラルキル基、フェニル、ナフチル、アントラニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル、ベンゾフラニル基等の含酸素芳香族複素環基、又は、フェロセニル基等のメタロセニル基等が挙げられる。又、Arは、同一又は相異なる置換基 r^3 を2個以上有していてもよい。

【0028】前記光学活性のアリール基(6)~

(6')の具体例としては、4-{(1*)-1-ヒドロキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-ヒドロキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-ヒドロキシエチル}-5-メチルフェニル、5-メトキシ-3-{(1*)-1-ヒドロキシエチル}フェニル、5-クロロ-3-{(1*)-1-ヒドロキシエチル}フェニル、5-フロロ-3-{(1*)-1-ヒドロキシエチル}フェニル、

【0029】4-{(1*)-1-メトキシエチル}フェニル、3-メトキシ-4-{(1*)-1-メトキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-メトキシエチル}-5-メチルフェニル、5-メトキシ-3-{(1*)-1-メトキシエチル}フェニル、5-クロロ-3-{(1*)-1-メトキシエチル}フェニル、5-フロロ-3-{(1*)-1-メトキシエチル}フェニル、4-{(1*)-1-ベンジルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-ベンジルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-ベンジルオキシエチル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-フェノキシエチル}フェニル、3-メトキシ-4-{(1*)-1-フェノキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-フェノキシエチル}-5-メチルフェニル、5-メトキシ-3-{(1*)-1-フェノキシエチル}フェニル、5-クロロ-3-{(1*)-1-フェノキシエチル}フェニル、5-フロロ-3-{(1*)-1-フェノキ

シエチル}フェニル、

【0030】4-{(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル}フェニル、3-{(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル}フェニル、3-{(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル}フェニル、3-メチル-4-{(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル}-5-メチルフェニル、5-メトキシ-3-{(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル}フェニル、5-クロロ-3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、5-フロロ-3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、

【0031】3-メチル-4-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}-5-メチルフェニル、5-メトキシ-3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、5-クロロ-3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、5-フロロ-3-{(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル}フェニル、6-{(1*)-1-メトキシエチル}-1-ナフチル、3-{(1*)-1-メトキシエチル}-1-ナフチル、6-{(1*)-1-フェノキシエチル}-2-ナフチル、4-{(1*)-1-ヒドロキシプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-ヒドロキシプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-ヒドロキシプロピル}-5-メチルフェニル、

【0032】4-{(1*)-1-メトキシプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-メトキシプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-メトキシプロピル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-フェノキシプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-フェノキシプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-フェノキシプロピル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル}フェニル、

ニル、3-{(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル}-5-メチルフェニル、4-{(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル}フェニル、3-{(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル}-5-メチルフェニル等が挙げられる。ここで、(1*)は不斉炭素の位置を表す。

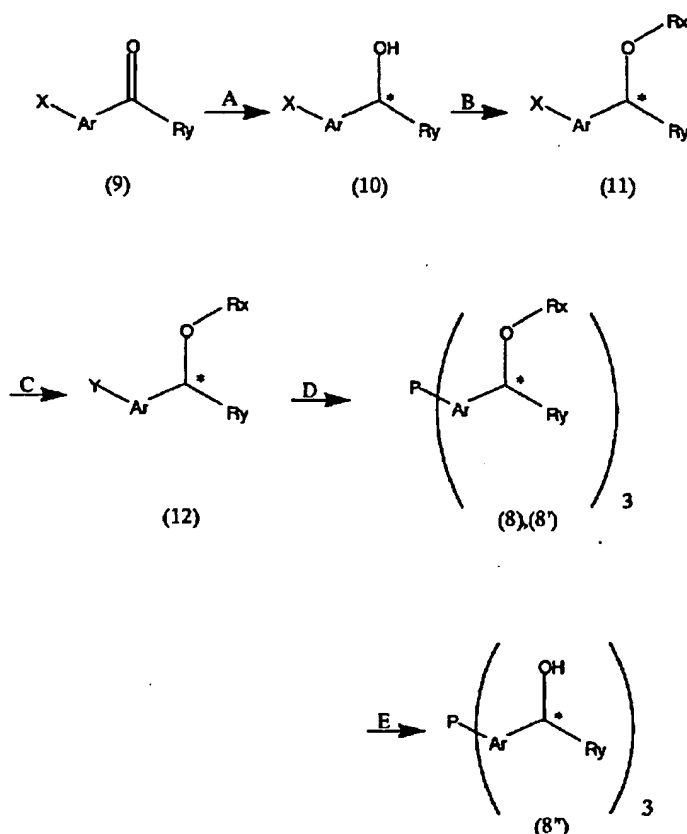
【0033】前記 R^1 、 R^2 、 R^3 の置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基の置換基としては、本反応を阻害することのない置換基であれば、その

置換位置、置換基の種類、置換基の数等に特に制限はない。かかる置換基としては、例えば、炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、シリルオキシ基及びハロゲン原子から適宜なものを選択することができる。

【0034】前記(6)～(6')に対応する単座リン配位子(8)～(8')は、例えば、Angew. Chem. Int. Ed. 37, 1703 (1998)の方法で、ケトン体(9)を不斉還元して(工程A)、得られた光学活性アルコール体(10)から誘導することができる(下記反応式参照)。

【0035】

【化1】



【0036】又、アルコール体(10)の水酸基を置換基(R_x)で保護して(工程B)、得られたエーテル体(11)を、例えば、Chem. Commun., 2126 (1998)に記載の方法で、グリニャール試薬あるいは有機リチウムを反応させた(工程C)後、三塩化

リンと反応させ(工程D)ることにより、所望の立体配置を有する単座リン配位子(8)及び(8')を得ることができる。又、 R_x を脱保護することにより、単座リン配位子(8'')を得ることができる。

【0037】



で表されるジアミン配位子において、式中、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐のアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。又、前記 R^4 と R^5 のいずれかと、 R

10 と R^{11} のいずれかとが一緒になって結合を形成して炭素鎖あるいは含窒素ヘテロ環をなしてもよい。

【0038】前記一般式(7)において、 $R^4 \sim R^{11}$ の置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐のアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基

を有していてもよいアリール基の置換基としては、本反応を阻害することのない置換基であれば、その置換位置、置換基の種類、置換基の数等に特に制限はない。かかる置換基としては、例えば、炭化水素基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基等及びハロゲン原子からの適宜なものを選択することができる。

【0039】前記置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル基等の炭素数1~20のアルキル基を例示することができる。前記置換基を有していてもよいアルケニル基としては、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1, 3-ブタンジエニル基等の炭素数1~20のアルケニル基を例示することができる。

【0040】前記置換基を有していてもよいシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等の炭素数3~8のシクロアルキル基を例示することができる。前記置換基を有していてもよいアラールキル基としては、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α , α -ジメチルベンジル、 α -エチルベンジル基等の炭素数7~20のアラールキル基を例示することができる。前記置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル、ベンゾフラニル基等の含酸素芳香族複素環基、チエニル基等の含イオウ芳香族複素環基、チエニル、フリル、ピラニル、キサンテニル、ピロリル、ピリジル、イミダゾリル、インドリル、カルバゾイル、フェナントロリル等複素単環又は多環式基、フェロセニル基等のメタロセニル基を例示することができる。

【0041】前記一般式(7)で表されるジアミンの例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、2, 3-ジアミノブタン、1-メチル-2, 2-ジフェニルエチレンジアミン、4-メチル-1, 2-ジアミノ-1, 1-ジフェニルペンタン、3-メチル-1, 2-ジアミノ-1, 1-ジフェニルブタン、1, 2-ジアミノ-1, 1-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン、4-メチル-1, 2-ジアミノ-1, 1-ジ(p-メトキシフェニル)ペンタン、3-メチル-1, 2-ジアミノ-1, 1-ジ(p-メトキシフェニル)ブタン、1, 2-ジアミノ-1, 1-ジ(p-メトキシフェニル)-3-フェニルプロパン、1, 2-ジアミノ-1, 1-ジナフチルプロパン、4-メチル-1, 2-ジアミノ-1, 1-ジナフチルペンタン等を例示することができる。なお、これらのジアミンが不斉炭素を有する場合には、これらはラセミ

体であっても光学活性体であってもよい。

【0042】前記 R^4 と R^5 のいずれかと R^{10} と R^{11} のいずれかが結合して炭素環を形成する場合としては、ラセミ又は光学活性の1, 2-ジアミノシクロペンタン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘプタン等を例示することができる。又、前記 R^4 と R^5 のいずれかと R^{10} と R^{11} のいずれかが結合して置換基を有していてもよい含窒素ヘテロ環をなす場合としては、例えば、2-(アミノメチル)ピロリジン、2-(1-アミノエチル)ピリジン等を例示することができる。

【0043】本発明のルテニウム化合物(1)は、ホスフィン配位子($PR^1 R^2 R^3$)、ジアミン配位子及びルテニウム化合物を適宜反応させることにより合成することができる。0価ルテニウム化合物を出発原料とする場合には、例えば、 $Ru(COD)(COT)$ 錯体を用いることができる(ここで、CODはシクロオクタジエン、COTはシクロオクタトリエンをそれぞれ表す。)

【0044】例えば、Organometallics., 4, 1722(1985)に記載の方法に従って、 $Ru(COD)(COT)$ 錯体及びホスフィン配位子($PR^1 R^2 R^3$)から得られる $Ru(PR^1 R^2 R^3)_2(H_2)_2$ 錯体に、ジアミンを反応させることにより、ホスフィン-ジアミン-ルテニウムヒドリド錯体($X=Y=H$)を得ることができる。

【0045】即ち、ペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、エーテル、THF、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒中、1~150atom、好ましくは5~20atomの水素雰囲気下、 $Ru(COD)(COT)$ 錯体、ホスフィン配位子及びジアミンを1:1~3:1~3、好ましくは1:1~1.5:1~1.5のモル比で、-50℃~溶媒の沸点、好ましくは0~50℃で反応させることにより、ホスフィン-ジアミン-ルテニウムヒドリド錯体($X=Y=H$)を得ることができる。

【0046】又、2価ルテニウム化合物を出発原料とする場合には、例えば、 $\{RuCl_2(C_6H_5)_2\}_2$ 錯体を用いることができる。例えば、Org. Synthesis., 71, 1-13(1993)に記載の方法に従って、 $\{RuCl_2(C_6H_5)_2\}_2$ 錯体とホスフィンと配位子から得られる $RuCl_2(PR^1 R^2 R^3)_2$ (溶媒)x錯体に、ジアミンを反応させることにより、ホスフィン-ジアミン-ルテニウムクロリド錯体($X=Y=Cl$)を得ることができる。

【0047】これらのものを安価かつ容易に合成するためには、3価のルテニウム化合物、例えば、ルテニウム(III)ハライドの水和物($RuX'_3 \cdot xH_2O$:ここで、 X' は、塩素、臭素又はヨウ素を、 x は0~3の数をそれぞれ表す。)を出発原料とする方法が好まし

い。より具体的には、例えば、“新実験科学講座”第7巻、p261(丸善)に記載の方法に従って、 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ とホスフィン($\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$)とを反応させて得られるホスフィンールテニウムクロリド錯体($\text{RuCl}_2(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$)に、例えば、ファインケミカルズ、28,60(1999)に記載の方法に従って、ジアミンを反応させることにより、ホスフィン-ジアミンールテニウムクロリド錯体($\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$)を得ることができる。

【0048】又、ホスフィン-ジアミンールテニウムクロリド錯体($\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$)を、水素化又は水素移動型還元反応条件下において処理することによって、一般式 $\text{RuH}_2(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2\{\text{R}^4\text{R}^5\text{C}(\text{NR}^6\text{R}^7)-\text{R}^8\text{R}^9\text{C}(\text{NR}^{10}\text{R}^{11})\}_2$ で表されるホスフィン-ジアミンールテニウムヒドリド錯体($\text{X}=\text{Y}=\text{H}$)を得ることができる(カルボニル化合物の水素化)。

【0049】即ち、まず、 $\text{RuX}'_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表されるルテニウム化合物1当量と、ホスフィン($\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$)の3~10当量、好ましくは4~6当量を、適当な有機溶媒中、 -50°C ~溶媒の沸点まで、好ましくは室温~溶媒の沸点迄の温度範囲で反応させることによって、ホスフィンールテニウムクロリド錯体を得る。ここで用いることのできる有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル、THF(テトラヒドロフラン)、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、DMSO(ジメチルスルホキシド)等の非水系極性溶媒等を掲げることができる。

【0050】次いで、得られたホスフィンールテニウムクロリド錯体1当量に、ジアミンの1~3当量、好ましくは1~1.5当量を、適当な有機溶媒中、 -50°C ~溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは $0\sim 50^\circ\text{C}$ で反応させることによって、ホスフィン-ジアミンールテニウムクロリド錯体を得る。ここで用いることのできる有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル、THF、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、DMF、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、DMSO等の非水系極性溶媒等が挙げられる。

【0051】さらに、得られたホスフィン-ジアミンールテニウムクロリド錯体1当量を、有機溶媒中、 -50°C ~溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは $0\sim 50^\circ\text{C}$ で、2~100当量、好ましくは2~10当量の塩基と水素とを作用させることによって、ホスフィン-ジアミンールテニウムヒドリド錯体を得ることができる。この反応に用いることができる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル、THF、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、DMF、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、DMSO等の非水系極性溶媒等が挙げられる。又、用いられる塩基としては、 NaBH_4 、 LiAlH_4 等の金属水素化物、 MeMgBr 、 EtMgBr 、 MeLi 、 $n\text{-BuLi}$ 等の有機金属化合物、 KOH 、 EtOK 、 $t\text{-BuOK}$ 、 NaOH 、 EtONa 、 $t\text{-BuONa}$ 、 LiOH 、 EtOLi 、 $t\text{-BuOLi}$ 等のアルカリ又はアルカリ土類金属の塩、 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0052】又、ホスフィンールテニウムクロリド錯体($\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$)は、ホスフィンールテニウムクロリド錯体1当量と、ジアミンの1~3当量、好ましくは1~1.5当量と、及び所望によりアルカリ又はアルカリ土類金属の塩又は4級アンモニウム塩とを、ペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル、THF、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、DMF、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、DMSO等の非水系極性溶媒中、 -50°C ~溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは $0\sim 50^\circ\text{C}$ で反応させることによってホスフィン-ジアミンールテニウムヒドリド錯体($\text{X}=\text{Y}=\text{H}$)を得ることができる。

【0053】以上のようにして合成される一般式(1)で表されるルテニウム化合物の代表例を下記第1表に示す。なお、下記第1表中、(s,s)-DPENは(s,s)-ジフェニルエチレンジアミンを、(1s,2s)-CHDNは1,2-シクロヘキサレンジアミンを、また、(s)-DAIPENは、1-イソプロピル-2,2-ジ(p-メトキシフェニル)エチレンジアミンをそれぞれ表す。

【0054】

【表1】

第1表

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2(diamine)$		
	X	R	diamine
1-1	H	(2*)-2-ブチル	(S, S)-DPEN
1-2	H	フィチル	(S, S)-DPEN
1-3	H	p-メンタン-3-イル	(S, S)-DPEN
1-4	H	(α *)- α -メンチルベンジル	(S, S)-DPEN
1-5	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-6	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-7	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-8	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-9	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-10	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-11	H	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-12	H	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-13	H	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-14	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-15	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-16	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-17	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-18	H	4-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-19	H	3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-20	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0055】

【表2】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2(diamine)$		
	X	R	diamine
1-21	H	4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-22	H	3-メトキシ-4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-23	H	3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-24	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-25	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-26	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-27	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-28	H	4-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-29	H	3-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-30	H	5-メチル-3-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-31	H	4-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-32	H	3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-33	H	5-メチル-3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-34	H	4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-35	H	3-メチル-4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-36	H	3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-37	H	5-メチル-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-38	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-39	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-40	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0056】

【表3】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
I-41	H	3-メチル-4-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-42	H	3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-43	H	5-メチル-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-44	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-45	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-46	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-47	H	6-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(S, S)-DPEN
I-48	H	3-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(S, S)-DPEN
I-49	H	6-[(1*)-1-フェノキシエチル]-2-ナフチル	(S, S)-DPEN
I-50	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-51	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-52	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-53	H	4-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-54	H	3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-55	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-56	H	4-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-57	H	3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-58	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-59	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-60	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0057】

【表4】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
I-61	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-62	H	4-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-63	H	3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-64	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-65	H	4-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-66	H	3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-67	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-68	Cl	(2*)-2-ブチル	(S, S)-DPEN
I-69	Cl	フィチル	(S, S)-DPEN
I-70	Cl	p-メンタン-3-イル	(S, S)-DPEN
I-71	Cl	(α*)-α-メンチルベンジル	(S, S)-DPEN
I-72	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-73	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-74	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-75	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-76	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-77	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-78	Cl	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-79	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-80	Cl	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0058】

【表5】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
1-81	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-82	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-83	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-84	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-85	Cl	4-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-86	Cl	3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-87	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-88	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-89	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-90	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-91	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-92	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-93	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-94	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-95	Cl	4-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-96	Cl	3-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-97	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-98	Cl	4-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-99	Cl	3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-100	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0059】

【表6】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
1-101	Cl	4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-102	Cl	3-メチル-4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-103	Cl	3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-104	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-105	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-106	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-107	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-108	Cl	3-メチル-4-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-109	Cl	3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-110	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-111	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-112	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-113	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-114	Cl	6-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(S, S)-DPEN
1-115	Cl	3-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(S, S)-DPEN
1-116	Cl	6-[(1*)-1-フェノキシエチル]-2-ナフチル	(S, S)-DPEN
1-117	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-118	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-119	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
1-120	Cl	4-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0060】

【表7】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
I-121	Cl	3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-122	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-123	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-124	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-125	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-126	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-127	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-128	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-129	Cl	4-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-130	Cl	3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-131	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-132	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-133	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-134	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-135	OAc	(2*)-2-ブチル	(S, S)-DPEN
I-136	OAc	フィチル	(S, S)-DPEN
I-137	OAc	p-メンタン-3-イル	(S, S)-DPEN
I-138	OAc	(α*)-α-メンチルベンジル	(S, S)-DPEN
I-139	OAc	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-140	OAc	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0061】

【表8】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
I-141	OAc	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-142	OAc	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-143	OAc	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-144	OAc	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-145	OAc	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-146	OAc	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-147	OAc	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-148	OAc	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-149	OAc	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-150	OAc	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-151	OAc	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-152	OH	(2*)-2-ブチル	(S, S)-DPEN
I-153	OH	フィチル	(S, S)-DPEN
I-154	OH	p-メンタン-3-イル	(S, S)-DPEN
I-155	OH	(α*)-α-メンチルベンジル	(S, S)-DPEN
I-156	OH	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-157	OH	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-158	OH	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-159	OH	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN
I-160	OH	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-DPEN

*は不斉の位置を表す

【0062】

【表9】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
1-161	OH	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-162	OH	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-163	OH	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-164	OH	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-165	OH	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-166	OH	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-167	OH	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-168	OH	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S, S)-OPEN
1-169	H	(2*)-2-ブチル	(1S,2S)-CHDN
1-170	H	フィチル	(1S,0S)-CHDN
1-171	H	p-メンタン-3-イル	(1S,1S)-CHDN
1-172	H	(α*)-α-メンチルベンジル	(1S,2S)-CHDN
1-173	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-174	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-175	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-176	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-177	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-178	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-179	H	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-180	H	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN

*は不斉の位置を表す

【0063】

【表10】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
1-181	H	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-182	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-183	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-184	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-185	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-186	H	4-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-187	H	3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-188	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-189	H	4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-190	H	3-メトキシ-4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-191	H	3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-192	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-193	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-194	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-195	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-196	H	4-[(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-197	H	3-[(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-198	H	5-メチル-3-[(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-199	H	4-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
1-200	H	3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN

*は不斉の位置を表す

【0064】

【表11】

第1表(つづき)

化合物No.	X	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)	
		R	diamine
I-201	H	5-メチル-3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-202	H	4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-203	H	3-メチル-4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-204	H	3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-205	H	5-メチル-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-206	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-207	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-208	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-209	H	3-メチル-4-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-210	H	3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-211	H	5-メチル-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-212	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-213	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-214	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-215	H	6-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(1S,2S)-CHDN
I-216	H	3-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(1S,2S)-CHDN
I-217	H	6-[(1*)-1-フェノキシエチル]-2-ナフチル	(1S,2S)-CHDN
I-218	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-219	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-220	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN

*は不斉の位置を表す

【0065】

【表12】

第1表(つづき)

化合物No.	X	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)	
		R	diamine
I-221	H	4-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-222	H	3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-223	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-224	H	4-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-225	H	3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-226	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-227	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-228	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-229	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-230	H	4-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-231	H	3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-232	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-233	H	4-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-234	H	3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-235	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-236	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-237	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-238	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-239	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-240	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN

*は不斉の位置を表す

【0066】

【表13】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
I-241	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-242	Cl	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-243	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-244	Cl	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-245	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-246	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-247	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-248	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-249	Cl	4-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-250	Cl	3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-251	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-252	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-253	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-254	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-255	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-256	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-257	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-258	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-259	Cl	4-[(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-260	Cl	3-[(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN

*は不斉の位置を表す

【0067】

【表14】

第1表(つづき)

化合物No.	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)		
	X	R	diamine
I-261	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-(3,5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-262	Cl	4-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-263	Cl	3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-264	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-265	Cl	4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-266	Cl	3-メチル-4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-267	Cl	3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-268	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-269	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-270	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-271	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-272	Cl	3-メチル-4-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-273	Cl	3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-274	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-275	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-276	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-277	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-278	Cl	6-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(1S,2S)-CHDN
I-279	Cl	3-[(1*)-1-メトキシエチル]-1-ナフチル	(1S,2S)-CHDN
I-280	Cl	6-[(1*)-1-フェノキシエチル]-2-ナフチル	(1S,2S)-CHDN

*は不斉の位置を表す

【0068】

【表15】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2(diamine)$		
	X	R	diamine
I-281	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-282	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-283	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-284	Cl	4-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-285	Cl	3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-286	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-287	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-288	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-289	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-290	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-291	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-292	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-293	Cl	4-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-294	Cl	3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-295	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-296	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-297	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-298	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(1S,2S)-CHDN
I-299	H	(2*)-2-ブチル	(S)-DAIPEN
I-300	H	フィチル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0069】

【表16】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2(diamine)$		
	X	R	diamine
I-301	H	p-メンタン-3-イル	(S)-DAIPEN
I-302	H	(α*)-α-メントールベンジル	(S)-DAIPEN
I-303	H	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-304	H	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-305	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-306	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-307	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-308	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-309	H	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-310	H	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-311	H	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-312	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-313	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-314	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-315	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-316	H	4-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-317	H	3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-318	H	5-メチル-3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-319	H	4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-320	H	3-メトキシ-4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0070】

【表17】

第1表(つづき)

化合物No.	X	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)	
		R	diamine
I-321	H	3-((1*)-1-フェノキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-322	H	5-メチル-3-((1*)-1-フェノキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-323	H	5-メトキシ-3-((1*)-1-フェノキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-324	H	5-クロロ-3-((1*)-1-フェノキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-325	H	5-フロロ-3-((1*)-1-フェノキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-326	H	4-((1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-327	H	3-((1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-328	H	5-メチル-3-((1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-329	H	4-((1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-330	H	3-((1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-331	H	5-メチル-3-((1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-332	H	4-((1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-333	H	3-メチル-4-((1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-334	H	3-((1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-335	H	5-メチル-3-((1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-336	H	5-メトキシ-3-((1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-337	H	5-クロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-338	H	5-フロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-339	H	3-メチル-4-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-340	H	3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0071】

【表18】

第1表(つづき)

化合物No.	X	RuX ₂ (R ₃ P) ₂ (diamine)	
		R	diamine
I-341	H	5-メチル-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-342	H	5-メトキシ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-343	H	5-クロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-344	H	5-フロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-345	H	6-((1*)-1-メトキシエチル)-1-ナフチル	(S)-DAIPEN
I-346	H	3-((1*)-1-メトキシエチル)-1-ナフチル	(S)-DAIPEN
I-347	H	6-((1*)-1-フェノキシエチル)-2-ナフチル	(S)-DAIPEN
I-348	H	4-((1*)-1-ヒドロキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-349	H	3-((1*)-1-ヒドロキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-350	H	5-メチル-3-((1*)-1-ヒドロキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-351	H	4-((1*)-1-メトキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-352	H	3-((1*)-1-メトキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-353	H	5-メチル-3-((1*)-1-メトキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-354	H	4-((1*)-1-フェノキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-355	H	3-((1*)-1-フェノキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-356	H	5-メチル-3-((1*)-1-フェノキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-357	H	4-((1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-358	H	3-((1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-359	H	5-メチル-3-((1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-360	H	4-((1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0072】

【表19】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2$ (diamine)		
	X	R	diamine
I-361	H	3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-362	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-363	H	4-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-364	H	3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-365	H	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-366	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-367	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-368	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-369	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-370	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-371	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-372	Cl	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-373	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-374	Cl	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-375	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-376	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-377	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-378	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-379	Cl	4-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-380	Cl	3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0073】

【表20】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2$ (diamine)		
	X	R	diamine
I-381	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ベンジルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-382	Cl	4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-383	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-384	Cl	3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-385	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-386	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-387	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-388	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-フェノキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-389	Cl	4-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-390	Cl	3-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-391	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-(3, 5-ジメチルフェノキシ)エチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-392	Cl	4-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-393	Cl	3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-394	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-トリメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-395	Cl	4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-396	Cl	3-メチル-4-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-397	Cl	3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-398	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-399	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-tert-ブチルジメチルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN
I-400	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル]フェニル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0074】

【表21】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2$ (diamine)		
	X	R	diamine
I-401	Cl	5-フロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-402	Cl	3-メチル-4-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-403	Cl	3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-404	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-405	Cl	5-メトキシ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-406	Cl	5-クロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-407	Cl	5-フロロ-3-((1*)-1-トリフェニルシリルオキシエチル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-408	Cl	6-((1*)-1-メトキシエチル)-1-ナフチル	(S)-DAIPEN
I-409	Cl	3-((1*)-1-メトキシエチル)-1-ナフチル	(S)-DAIPEN
I-410	Cl	6-((1*)-1-フェノキシエチル)-2-ナフチル	(S)-DAIPEN
I-411	Cl	4-((1*)-1-ヒドロキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-412	Cl	3-((1*)-1-ヒドロキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-413	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-ヒドロキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-414	Cl	4-((1*)-1-メトキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-415	Cl	3-((1*)-1-メトキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-416	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-メトキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-417	Cl	4-((1*)-1-フェノキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-418	Cl	3-((1*)-1-フェノキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-419	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-フェノキシプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-420	Cl	4-((1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN

*は不斉の位置を表す

【0075】

【表22】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_3P)_2$ (diamine)		
	X	R	diamine
I-421	Cl	3-((1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-422	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-423	Cl	4-((1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-424	Cl	3-((1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-425	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-メトキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-426	Cl	4-((1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-427	Cl	3-((1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-428	Cl	5-メチル-3-((1*)-1-フェノキシ-2-メチルプロピル)フェニル	(S)-DAIPEN
I-429	H	(2*)-2-ブチル	Ethylenediamine
I-430	H	フィチル	Ethylenediamine
I-431	H	p-メンタン-3-イル	Ethylenediamine
I-432	H	(α*)-α-メンチルベンジル	Ethylenediamine
I-433	H	4-((1*)-1-ヒドロキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-434	H	3-((1*)-1-ヒドロキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-435	H	5-メチル-3-((1*)-1-ヒドロキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-436	H	5-メトキシ-3-((1*)-1-ヒドロキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-437	H	5-クロロ-3-((1*)-1-ヒドロキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-438	H	5-フロロ-3-((1*)-1-ヒドロキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-439	H	4-((1*)-1-メトキシエチル)フェニル	Ethylenediamine
I-440	H	3-メトキシ-4-((1*)-1-メトキシエチル)フェニル	Ethylenediamine

*は不斉の位置を表す

【0076】

【表23】

第1表(つづき)

化合物No.	$RuX_2(R_0P)_2(diamine)$		
	X	R	diamine
1-441	H	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-442	H	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-443	H	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-444	H	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-445	H	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-446	Cl	4-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-447	Cl	3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-448	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-449	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-450	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-451	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-ヒドロキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-452	Cl	4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-453	Cl	3-メトキシ-4-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-454	Cl	3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-455	Cl	5-メチル-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-456	Cl	5-メトキシ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-457	Cl	5-クロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine
1-458	Cl	5-フロロ-3-[(1*)-1-メトキシエチル]フェニル	Ethylenediamine

*は不斉の位置を表す

【0077】以上のようにして得られるルテニウム化合物(1)は、カルボニル化合物の不斉水素化触媒として有用である。この不斉水素化反応は、一般式(4): $Ra-CO-Rb$ (4)で表されるカルボニル化合物に対して、ルテニウム化合物(1)を1/100~1/1,000,000(mol/mol)、好ましくは1/500~1/100,000の範囲で用いる。前記一般式(1)において、X、Yが水素原子であるルテニウム化合物を用いる水素化反応は、ルテニウム化合物(1)と一般式(4)で表されるカルボニル化合物とを不活性溶媒中に混合し、水素圧をかけるか、水素供与体の存在下、あるいは水素供与体の存在下に水素圧をかけて攪拌することにより行うことができる。

【0078】前記一般式(1)において、X、Yが水素原子以外の基であるルテニウム化合物を用いる反応の場合には、該ルテニウム化合物(1)及び前記一般式(4)で表されるカルボニル化合物とを、不活性溶媒中で混合し、塩基の存在下に、水素圧をかけるか、水素供与体の存在下、あるいは水素供与体の存在下に水素圧をかけ攪拌することにより行うことができる。

【0079】上記の塩基の使用量は適宜変更可能であるが、一般的には、一般式(1)~(3)に相当するルテニウム化合物1当量に対して、好適には0.5~100当量、より好適には2~40当量である。

【0080】用いることができる塩基としては、KOH、EtOK、t-BuOK、NaOH、EtONa、t-BuONa、LiOH、EtOLi、t-BuOLi等のアルカリ又はアルカリ土類金属の塩、n-Bu₄NBr等の4級アンモニウム塩等を例示することができる。又、その他として、NaBH₄、LiAlH₄等の金属水素化物、MeMgBr、EtMgBr、MeLi、n-BuLi等の有機金属化合物等も使用することができる。

【0081】水素化反応に用いられる不活性溶媒としては、反応原料、前記生成物、前記添加物を可溶化するのであれば特に制限はない。例えば、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族溶媒、塩化メチレン等のハロゲン含有炭化水素溶媒、エーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、DMF、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、DMSO等の非水系極性溶媒を用いることができる。

【0082】ただし、本反応においては、生成物がアルコールであることからアルコール系溶媒が特に好適である。これら液体溶媒は単独でも用いることができるがこれらの混合溶媒として用いることもできる。

【0083】溶媒の使用量は反応基質の溶解度及び経済性により異なるが、例えば、2-プロパノールを用いる場合、基質濃度は1%以下の低濃度から無溶媒に近い状態で行うことができるが、10~50重量%で用いるのが好ましい。本反応における水素圧力は、通常1~200気圧の範囲であり、好ましくは3~100気圧の範囲である。反応温度は、経済性を考慮して、-30℃から100℃で行うことが好ましく、25~40℃の室温付近で反応を行うのが特に好適である。又、反応時間は、反応基質濃度、温度、圧力等の反応条件によって異なるが、通常、数分から30時間で反応は完結する。本反応は反応形式がバッチ式においても連続式においても実施することができる。

【0084】

【実施例】次に、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0085】実施例1

RuH_2 (トリスー {3- [(1R)-1-メトキシエチル] フェニル} ホスフィン) $_2$ (S, S) DPEN (化合物No. 1-13) の製造

トリスー {3- [(1R)-1-メトキシエチル] フェニル} ホスフィン 39.6mg (9.06×10^{-5} mol) の2-プロパノール溶液 (5ml) に、Ru (COD) (COT) 13.0mg (4.12×10^{-5} mol) と、(S, S)-1, 2-ジフェニルフェニレンジアミン [(S, S) DPEN] 8.7mg (4.15×10^{-5} mol) をアルゴン雰囲気下で溶解させた後、3気圧の水素雰囲気下で30分間撹拌した。次いで、反応液を濾過し、濾液を濃縮することにより、標記化合物 48mg を得た。

【0086】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 8~7 (m, 24H), 6.8~6.6 (m, 10H), 4.6 (m, 2H), 4.1 (m, 2H), 3.9 (m, 6H), 3.6 (m, 2H), 3.0 (s, 18H), 1.4~1.2 (m, 18H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 45.5

【0087】実施例2

(1R)-1-フェニルエタノールの合成

オートクレーブ中、トリスー {3- [(1R)-1-(α -ブチルジメチルシリルオキシ) エチル] フェニル} ホスフィン 17.0mg (2.3×10^{-5} mol) 2-プロパノール溶液 (5ml) に、Ru (COD) (COT) 錯体 3.7mg (1.15×10^{-5} mol) と、(S, S) DPEN 2.5mg (1.15×10^{-5} mol) をアルゴン雰囲気下で溶解させた後、3気圧の水素雰囲気下で、30分間撹拌した。

【0088】次いで、予め調製しておいたアセトフェノン 600ml (10mmol) と、0.5N- t -BuOK/2-プロパノール溶液 0.1ml を溶解した2-プロパノール溶液 1.5ml を上記反応液に加え、8気圧の水素雰囲気下で2時間撹拌した。反応液を分析したところ、標記化合物を99%以上の化学収率、及び、

(R)-体が81% eeの光学収率で得られていることがわかった。

【0089】実施例3

トリスー {3- [(1R)-1-ヒドロキシエチル] フ

エニル} ホスフィンの合成

トリスー {3- [(1R)-1-(α -ブチルジメチルシリルオキシ) エチル] フェニル} ホスフィン 800mg (1.09 mmol) のTHF (10ml) 溶液に、1N- n -Bu $_4$ NF/THF 溶液 3.5ml を加え、室温で6時間撹拌した。反応液を濃縮し、得られた残滓をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル=1/1) により精製することにより、標記化合物 310mg (0.78 mmol ; 収率 71%) を得た。

【0090】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 1.4 (d, 9H), 2.0 (brs, 1H), 4.8 (q, 3H), 7.2~7.1 (m, 3H), 7.4~7.3 (m, 9H)

【0091】実施例4

(1S)-1-フェニルエタノールの合成

オートクレーブ中、トリスー {3- [(1R)-1-ヒドロキシエチル] フェニル} ホスフィン 8.5mg (2.16×10^{-5} mol) の2-プロパノール溶液 (5ml) に、Ru (COD) (COT) 錯体 3.4mg (1.08×10^{-5} mol) と、(S, S) DPEN 2.3mg (1.08×10^{-5} mol) をアルゴン雰囲気下で溶解させた後、3気圧の水素雰囲気下で30分間撹拌した。

【0092】次いで、予め調製しておいたアセトフェノン 650ml (0.55 mmol) と0.5N- t -BuOK/2-プロパノール溶液 0.1ml を溶解させた2-プロパノール溶液 1.5ml を上記反応液に加え、8気圧の水素雰囲気下で2時間撹拌した。反応液を分析したところ、標記化合物を99%以上の化学収率、88% eeの光学収率で得られていることがわかった。

【0093】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、簡便かつ低コストで大量合成が可能で、しかも優れた不斉還元触媒活性を有する新規ルテニウム化合物が提供される。又、本発明によれば、前記ルテニウム化合物を用いて、簡便かつ高い光学収率と化学収率で、種々の光学活性アルコール類を製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
テーマコート* (参考)

// C 07 B 61/00
C 07 M 7:00

識別記号

3 0 0

F I

C 07 B 61/00

3 0 0